

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-020090

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

C25D 1/04

(21)Application number : 11-226813

(71)Applicant : DAISO CO LTD

(22)Date of filing : 06.07.1999

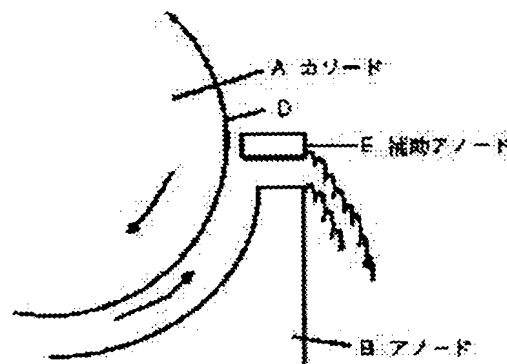
(72)Inventor : OTOGAWA RYUICHI
YAMAUCHI SHINJI
SHIMIZU HIROKATSU

(54) MANUFACTURE OF METALLIC FOIL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a homogeneous foil by suppressing the generation of pin hole defect of the foil in the manufacture of the electrolytic metallic foil.

SOLUTION: In the manufacture of the metallic foil by a method by stripping a metallic layer formed on a rotary cylindrical cathode A by and electrolytic reaction, an electrode provided with a coated layer of an electrode activating material containing a platinum group metal oxide through an intermediate layer of tantalum on a conductive metallic base body such as titanium as an assistant anode E for controlling the current density in the start of the electrodeposition is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-20090
(P2001-20090A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl.⁷
C 2 5 D 1/04

識別記号

F I
C 2 5 D 1/04

キーワード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 3 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-226813

(22) 出願日 平成11年7月6日 (1999.7.6)

(71) 出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72) 発明者 音川 隆一

兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内

(72) 発明者 山内 信次

兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内

(72) 発明者 清水 宏勝

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
ダイソー株式会社内

(74) 代理人 100076657

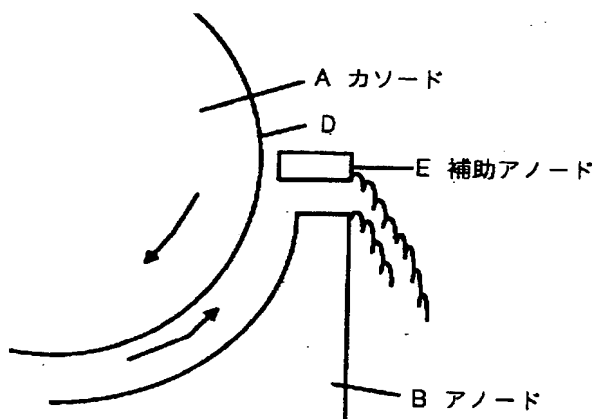
弁理士 門多 透

(54) 【発明の名称】 金属箔の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電解金属箔の製造において、箔のピンホール欠陥の発生を抑え均質な箔を製造することができる。

【解決手段】 回転円筒形カソード上に電解反応により形成した金属層を剥離する方法による金属箔の製造において、電着開始時の電流密度を調節する補助アノードとしてチタン等の導電性金属基体上にタンタルの中間層を介し白金族金属酸化物を含む電極活性物質の被覆層を設けた電極を使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解液に浸した円筒形のカソードと、これに対向するアノードとの間に電流を流し、円筒形のカソードを回転させながらカソード表面に電着した金属層を連続的に剥離して金属箔を製造するに際し、前記アノード以外に電着開始時に電流密度を調節できる補助アノードを使用し、該補助アノードはチタン又はその合金よりなる導電性金属基体上にタンタル又はその合金よりなる中間層を介して白金族金属又は白金族金属酸化物を含む電極活性物質の被覆層を被着させた電極であることを特徴とする金属箔の製造方法。

【請求項2】 補助アノードの電極活性物質が、白金族金属又は白金族金属酸化物とバルブ金属酸化物との混合酸化物である請求項1に記載の金属箔の製造方法。

【請求項3】 電極活性物質が、金属換算でイリジウム60～95重量%及びタンタル5～40重量%を含有する酸化イリジウムと酸化タンタルとの混合物である請求項2に記載の金属箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属箔の製造方法に関するもので、詳しくは回転する円筒形のカソード上に電着した金属箔を剥離して金属箔を製造する装置に、主たるアノード以外に電着開始時に電流密度を調節することのできる補助アノードを設けることにより、箔のピンホール欠陥の発生を抑え、均質な箔を製造することのできる金属箔の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】代表的な金属箔の製造方法であるプリント配線基板等に使用する銅箔の電解反応を用いた製法は、図2に示すように矢印方向に回転するカソードAと、これに対向する湾曲したアノードBを組み合わせた電解槽に、アノード中央下部より電解液を噴流として供給しカソードとアノードとの間の両側間隙Cを通して流し電解を行い、所定の厚さに電着した金属銅箔を剥がし、巻き取ることで連続的に箔を製造する方法が広く用いられている。間隙Cを通して流れる電解液は出口から吹き出し、溢流して電解槽内に戻る。

【0003】このような電解槽に使用する不溶性アノードとしては、従来から鉛又は鉛合金が使用されてきたが、鉛は比較的消耗が速く、溶け出した鉛による電解液の汚染、製品品質の低下等の問題があるため、最近これに代わるアノードとして貴金属酸化物を電極活性物質とした不溶性アノードが種々提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】貴金属酸化物を電極活性物質とした不溶性アノードの採用により、電解液の汚染、製品品質の低下等の問題はある程度改善されたが、近年のプリント回路基板の高密度化に伴い、より薄い銅箔が必要とされるようになってきている。より薄い銅箔

の製造は、ピンホール欠陥の可能性を増大させるため、補助アノードを用いることにより初期電着の電流密度を制御する手段が種々考案されている（例えば特開平10-18076号）。しかしこの補助アノードを既存の銅箔製造装置に適用する場合、その取り付け位置が非常に狭く限定されるため、電極面積は比較的狭く電流密度が比較的高い等の理由から、従来の貴金属酸化物を電極活性物質とした不溶性アノードでは、短時間で電解不能又は局所的な失活となり不都合を生じる。短時間での電解不能は、この電極の取り替え作業頻度を増加させ、局所的な失活は、カソードへの電着が不均一となり製品不良の原因となる。電極活性物質として、高価な貴金属を使用することを考えるとその経済性は決して良いものではない。

【0005】

【課題を解決するための手段】銅箔製造装置の補助アノードは、その使用目的から、パルス電流や50A/dm²以上の高電流密度においての運転が要求されているが、従来の白金族金属酸化物を含む電極では短時間で電解不能あるいは局所的な失活に陥っていた。本発明者らは、上記の課題である補助アノードとして、チタン基体と電極活性物質の間にタンタル中間層を形成した電極が、チタン基板そのものに電極活性物質を被覆した電極より著しく優れた機能、耐久性を持つことを見出し、本発明を完成したものである。

【0006】本発明はすなわち、電解液に浸した円筒形のカソードと、これに対向するアノードとの間に電流を流し、円筒形のカソードを回転させながらカソード表面に電着した金属層を連続的に剥離して金属箔を製造するに際し、前記アノード以外に電着開始時に電流密度を調節できる補助アノードを使用し、該補助アノードはチタン又はその合金よりなる導電性金属基体上にタンタル又はその合金よりなる中間層を介して白金族金属又は白金族金属酸化物を含む電極活性物質の被覆層を被着させた電極であることを特徴とする金属箔の製造方法である。また本発明は上記補助アノードの電極活性物質が、白金族金属又は白金族金属酸化物とバルブ金属酸化物との混合酸化物であり、またこの電極活性物質が、金属換算でイリジウム60～95重量%及びタンタル5～40重量%を含有する酸化イリジウムと酸化タンタルとの混合物である金属箔の製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明において使用される補助アノードの導電性金属基体は、チタン又はその合金が用いられ、金属チタン又はチタン-タンタル、チタン-タンタル-ニオブ、チタン-パラジウム等のチタン基合金が最適である。この基体の形状は板状、有孔板状、棒状、網状等所望のものとすることができる。

【0008】次に補助アノードの中間層をなすタンタル又はタンタル合金の薄膜は、スパッタリング法、イオン

プレーティング法、真空蒸着法により形成される。タンタル合金としてはニオブ、チタンとの合金が用いられる。スパッタリングとしては高周波スパッタリング、直流二極スパッタリングとも可能であり、マグネツトスパッタリングであればさらに好ましい。薄膜の膜厚は1~5 μm であることが好ましい。1 μm 未満では十分に被着されず、また5 μm を越えるとスパッタリング加工の困難性等の問題がある。具体的にはアルゴンガス雰囲気下、 $1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 以下の高真空中で高周波放電する。このとき、基板とターゲットの配置は40mm以上とし、基体温度は200℃前後とするのが好ましく、さらに残留ガスを十分取り除いてやる必要がある。スパッタリングを30分間以上続けることにより基体上に1 μm 以上のタンタル又はタンタル合金の皮膜が形成される。

【0009】次に、このようにして電極活性能を持たない中間層の表面に電気化学的に活性を有する電極活性層（触媒層）を設ける。酸素発生を伴う電極に適した電極活性物質として白金族金属もしくは白金族金属酸化物又はこれらとチタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム等のバルブ金属酸化物との混合酸化物が好適である。代表的な例としてイリジウム-タンタル混合酸化物、イリジウム-チタン混合酸化物、イリジウム-ルテニウム混合酸化物、イリジウム-ルテニウム-チタン混合酸化物、ルテニウム-チタン混合酸化物、ルテニウム-タンタル混合酸化物等が挙げられる。特に好ましいのは金属換算で酸化イリジウム60~95重量%と酸化タンタル5~40重量%、さらに好ましくは金属換算で酸化イリジウム70~95重量%と酸化タンタル5~30重量%の混合酸化物である。

【0010】このようにして電極活性物質の被覆層としては従来から用いられている熱分解法、電気化学的酸化法、粉末焼結法等を適用することができるが、熱分解法が好ましい。すなわち、これらの金属塩溶液を数回塗布乾燥し最終的に350~550℃で加熱処理する。このようにして本発明に使用される補助アノードを得ることができる。

【0011】図1は本発明におけるカソードA、アノードBと補助アノードEとの配置例を示し、補助アノードEは、本来の製箔用のアノードB以外に設けられた電流密度調節用アノードである。この補助アノードEは、電解液が吹き出してカソードAと接触する位置Dに水平に固定する。補助アノードEのカソードAに対向する面はカソード上に均一に初期電着粒が電着して成長するまでの間、電流を流せるだけの面積が必要である。補助アノードEから流す電流は、アノードと対向したカソードA面の面積に対して、カソード表面で均一に核発生するのに十分な電流密度が得られる大きさとする。このようにして、電着開始時にカソードAが電解液と接触して微弱的な電流が流れ始める時点で、補助アノードEにより電流

密度を急激に所定の値まで増加させた場合には、カソード表面全体で新たな電着粒発生を起こすに十分な過電圧が得られるため、下地のカソード表面状態の不均一に影響されずに核発生・初期電着粒の成長が表面全体で均一に進行することとなる。このようにして補助アノードを設けない場合における電着開始時の不均一に起因する箔のピンホールの発生を防止し、均質な金属箔製品を製造することができる。

【0012】また上記のように、チタン又はその合金からなる導電性金属基体上に、タンタル又はその合金の中間層を設け、その上に白金族金属又は白金族金属酸化物を含む電極活性物質被覆層を被着させた電極を補助アノードとして用いて電流密度を調節することにより、従来の、中間層を設けずに貴金属酸化物を電極活性物質とした不溶性電極を補助アノードとして用いた場合に比べ、長期にわたり、電圧の上昇や、電極の局部的失活が無く、均一で安定した金属箔を製造することができる。なお本発明方法は、銅箔以外のニッケルその他の金属箔を電解反応で製造する場合にも適用することが可能である。

【0013】

【実施例】次に実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。

実施例1

直径100mm、幅100mmの円筒状のカソードを有する金属箔の連続電解製造装置を用いて、カソードが回転して液に浸る側に、100×5mm、厚さ1.5mmの電極板をその電解面がカソードから2mm間隙を残すように取り付け、初期電流密度調整用の補助アノードとして用いた。

【0014】電極面は、超音波洗浄により脱脂した後、#30のアランダムを用い、4kgf/cm²で約10分間チタンの両面にブラスト処理を施した。このチタン板を流水中で一昼夜洗って乾燥したものを電極基体として用い、高周波マグネトロン装置に装着した。このとき、径300×3mm^tのタンタルターゲットと基板とを40mmの距離に配置し、チャンバー内圧力を $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下とした。チャンバー内にアルゴンガスを吹き込み、 $1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ とした後、13.56MHzの高周波スパッタリングを約60分間続けた。このとき、高周波投入電力は200W(0.3kV)、基板温度は170℃であった。この操作で1m²当たり約30g、厚さ約2 μm のタンタル皮膜が形成された。得られた皮膜の表面をX線回折法(XRD)により分析した。その結果、 β -タンタルの回折パターンが認められた。

【0015】このようにして作製した電極基体のタンタル皮膜上に下記に示す液組成の電極被覆液を調整し、塗布した。

TaCl₅

0.32g

| | |
|---|--------|
| $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 1.00 g |
| 35% HCl | 1.0 ml |
| $n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ | 10 ml |

これを100℃で10分間乾燥した後、500℃に保持した電気炉中で20分間焼成した。この電極活性物質の被覆操作を5回繰り返して酸化イリジウムを活性物質とする電極を作製した（触媒層の重量組成比は金属換算で $\text{Ir}/\text{Ta}=7/3$ ）。

【0016】このようにして作製した電極を補助アノードとし銅箔製造装置に設置した。電解液として、硫酸：100 g/L、硫酸銅：250 g/L、添加剤として、膠を含む水溶液を調製し、これをカソード面の流速が2 m/sとなるように供給し、カソードに対向する鉛合金製アノードには120 A/dm²の電流密度で電解し、補助アノードには200 A/dm²の電流を流しながらカソードを回転し、厚さ35 μmの銅箔を連続的に製造した。補助アノードノ電解開始電圧が初期値と比較して3 V上昇した時間を電極寿命とした。100時間電解後には、箔の幅方向の厚みを膜厚計を用いて1 cm間隔で測定した。箔の厚さの測定結果及び補助アノードの寿命を表1に示す。

【0017】実施例2

実施例1と同様の処理を施したチタン板を準備した。このチタン板をターゲットから20 mmの位置に配置し、実施例1と同様の方法でタンタルスパッタリングを行った。得られた皮膜のXRDを測定した結果、 α -タンタルの回折パターンが認められた。この表面に実施例1と同じ操作により電極活物質を被覆して電極を作製した。実施例1と同様の電解製箔試験を行った。箔の厚さの測定結果及び補助アノードの寿命を表1に示す。

【0018】実施例3

電解被覆液の組成を下記とした以外は実施例1と全く同様にして β -タンタル中間層を有する電極を作製した。

| | |
|---|---------|
| TaCl_5 | 0.18 g |
| $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 1.00 g |
| 35% HCl | 1.0 ml |
| $n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ | 10.0 ml |

実施例1と同様の電解製箔試験を行った。箔の厚さの測

定結果及び補助アノードの寿命を表1に示す。

【0019】実施例4

実施例1と同様の処理を施したチタン板を準備した。このチタン板を冷却しながら50℃に保ちターゲットから40 mmの位置に配置し、実施例1と同様の方法でタンタルスパッタリングを行った。得られた皮膜のXRDを測定した結果、アモルファス構造のタンタルが認められた。この表面に実施例1と同じ操作により電極活物質を被覆して電極を作製した。実施例1と同様の電解製箔試験を行った。箔の厚さの測定結果及び補助アノードの寿命を表1に示す。

【0020】実施例5

実施例1と同様の処理を施したチタン板を準備した。次に、イオンプレーティング装置に装着し、タンタル蒸着源を用いてイオンプレーティングを行い、厚さ5 μmのタンタルイオンプレーティング層（中間層）を得た。この表面に実施例1と同じ操作により電極活物質を被覆して電極を作製した。実施例1と同様の電解製箔試験を行った。箔の厚さの測定結果及び補助アノードの寿命を表1に示す。

【0021】比較例1

実施例1と同様の処理を施したチタン板を準備し、その表面に直接実施例1と同じ液組成の電極被覆液を同様の方法で塗布した電極を作製した。実施例1と同様の電解製箔試験を行い、箔の厚さの測定結果及び補助アノードの寿命を表1に示す。

【0022】実施例6

実施例1と同様の補助アノードを作製し、実施例1と同様の条件でパルス電解試験を行った。電解方法は、電流密度を200 A/dm²とし、パルス電解時間を10 ミリ秒、休止時間を10 ミリ秒で、電解製箔試験を行い、補助アノードの電解開始電圧が初期値と比較して3 V上昇した時間を電極寿命とした。その結果を表2に示す。

【0023】比較例2

実施例1と同様の補助アノードを作製し、実施例6と同様のパルス電解試験を行った結果を表2に示す。

【0024】

【表1】

| | Ta中間層厚さ μm | 箔厚さ均一性 100時間後 | 電極寿命 (時間) |
|------|--------------------------|------------------|--------------|
| 実施例1 | 2 | 良 | 1150 |
| 実施例2 | 2 | 良 | 1040 |
| 実施例3 | 2 | 良 | 1190 |
| 実施例4 | 2 | 良 | 1100 |
| 実施例5 | 5 | 良 | 970 |
| 比較例1 | 0 | 不良 | 460 |

良：殆どピンホール無く平滑

不良：多少ピンホールが認められ平滑度が劣る

【0025】

【表2】

| | Ta中間層厚さ μm | 電極寿命 (時間) |
|------|--------------------------|--------------|
| 実施例6 | 2 | 870 |
| 比較例2 | 0 | 240 |

【0026】以上の各実施例、比較例の結果によって明らかなようにタンタルを中間層とした各実施例は、中間層のない比較例に比較して2倍以上の電極寿命を示す。また箔の厚さの均一性についても、触媒活性層の部分的剥離がなく、遙かに良好な箔が得られた。

【0027】

【発明の効果】本発明において金属箔製造装置に使用される補助アノードは、チタン又はその合金からなる導電性金属基体上に、タンタル又はその合金の中間層を介して白金族金属又は白金族金属酸化物を含む電極活性物質被覆層を被着させてなるもので、この中間層は、基体をなすチタンの電解酸化を防ぐとともに、それ自体の持つ

強い耐食性と耐電解酸化性及び良好な導電性を有する。またパルス電解に対しても非常に有効であることが認められる。さらに中間層上に熱分解被覆した電極活性層は中間層と良好な密着性を保ち、触媒活性が大であり、長期にわたって、局所的な失活に対する耐久性に優れている。以上の効果はタンタル中間層のない補助アノードに比べ特に顕著である。この補助アノードを使用することにより、長期にわたり均一で安定した金属箔を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

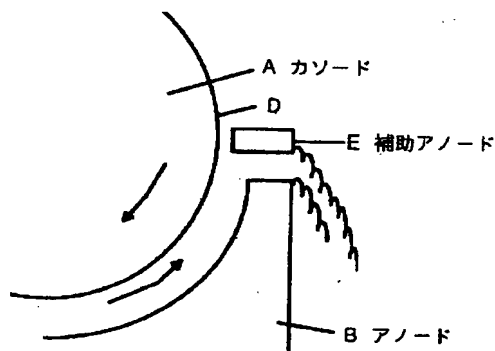
【図1】補助アノードの位置関係を例示する説明図である。

【図2】電解銅箔製造装置の概念図である。

【符号の説明】

- A カソード
- B アノード
- C 間隙
- D 電解液接触開始位置
- E 補助アノード

【図1】



【図2】

